

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-110086
 (43)Date of publication of application : 28.04.1998

(51)Int.Cl. C08L 53/02
 B60C 1/00
 B60C 5/02
 C08L 23/08
 C08L 29/04
 // C08J 5/00

(21)Application number : 09-175340 (71)Applicant : KURARAY CO LTD
 (22)Date of filing : 16.06.1997 (72)Inventor : HAYASHIBARA HIROSHI
 SHIYAJI KENJI
 ISHIURA KAZUNARI

(30)Priority
 Priority number : 08177477 Priority date : 18.06.1996 Priority country : JP

(54) POLYMER COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer compsn. excellent in softness, rubber elasticity, and gas barrier properties by incorporating a specific isobutylene block copolymer and an ethylene-vinyl alcohol copolymer each in a specified state.

SOLUTION: In this compsn. a block copolymer having polymer blocks (A1) mainly comprising arom. vinyl monomer units and polymer blocks (A2) mainly comprising isobutylene units is present as the matrix; and an ethylene-vinyl alcohol copolymer (B) is present as particles dispersed therein. Pref. polymer block A1 is derived from styrene and has a number average mol.wt. of 5,000–200,000. Pref. polymer block A2 is formed by the addition polymn. of isobutylene and has a number average mol.wt. of 10,000–400,000. The wt. ratio of polymer blocks A1 to polymer blocks A2 is pref. (10:90)–(75:25). The content of copolymer B in the compsn. is pref. 25–50mol% in terms of gas barrier properties and processibility. Copolymer A and B are mixed and kneaded under specified melt conditions to give a polymer compsn., which is molded into bags, tubes, or packings.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110086

(43) 公開日 平成10年(1998)4月28日

(51) Int.Cl.⁶

C 08 L 53/02
B 60 C 1/00
5/02
C 08 L 23/08
29/04

識別記号

F I

C 08 L 53/02
B 60 C 1/00
5/02
C 08 L 23/08
29/04

Z
B

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-175340

(22) 出願日

平成9年(1997)6月16日

(31) 優先権主張番号 特願平8-177477

(32) 優先日 平8(1996)6月18日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 林原 広

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 社地 賢治

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 石浦 一成

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

(54) 【発明の名称】 重合体組成物およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性およびゴム弾性に優れるのみならず、ガスバリア性にも優れる成形品を、加硫工程を要することなく製造することができる高分子系物質を提供する。

【解決手段】 本発明は、(A) ビニル芳香族モノマー重合体ブロックとイソブチレン重合体ブロックとを有するブロック共重合体がマトリックス相の状態で含有され、(B) エチレン-ビニルアルコール系共重合体が分散粒子相の状態で含有されている重合体組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 主としてビニル芳香族モノマー単位からなる重合体ブロック(a1)と、主としてイソブチレン単位からなる重合体ブロック(a2)とを有するブロック共重合体、および(B) エチレンービニルアルコール系共重合体を含有し、かつ、(A) 成分が実質的にマトリックスの状態で存在し、(B) 成分が実質的に分散粒子の状態で存在することを特徴とする重合体組成物。

【請求項2】 請求項1記載の重合体組成物からなる成形品。

【請求項3】 請求項1記載の重合体組成物からなる飲食品用包装材。

【請求項4】 請求項1記載の重合体組成物からなる容器用パッキング。

【請求項5】 請求項1記載の重合体組成物からなる医療用輸液バッグ。

【請求項6】 請求項1記載の重合体組成物からなるタイヤ用チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、柔軟性およびゴム弾性に優れ、かつガスバリア性にも優れた重合体組成物およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 自転車用タイヤのチューブ：飲料びんと王冠との密封、医薬品びんと蓋との密封などのための容器用パッキング；フィルム状、シート状、袋状、びん状等の形態の飲食品用包装材；医療用輸液バッグ等には、ガスバリア性を有し、かつ柔軟性またはゴム弾性を有することが要求されている。例えば、自転車用タイヤのチューブには、高度のガスバリア性とゴム弾性とが要求されるために、一般に、IIR（ブチルゴム）が使用されている。容器用パッキングには、柔軟性、ゴム弾性およびガスバリア性が要求されるために、一般に、NR（天然ゴム）やIIRが使用されている。飲食品用包装材には、柔軟性および高度のガスバリア性が要求されるために、エチレンービニルアルコール系共重合体またはポリアミドからなるガスバリア層と柔軟性樹脂層とを有する積層体が広く使用されている。医療用輸液バッグには、柔軟性およびガスバリア性が要求されるために、一般に、塩化ビニルが使用されている。しかしながら、上記のNRやIIRを使用した成形品にゴム弾性を発現させるためには、成形後に煩雑な加硫工程が必要である。上記の飲食品用包装材では、エチレンービニルアルコール系共重合体またはポリアミドはガスバリアに優れるものの柔軟性が不十分であることから、それを補うために柔軟性樹脂層との積層体の形態で使用されているが、その結果、成形加工上の制限および煩雑さを伴うことになる。NRは、ガスバリア性があまり高くないので、それ

を容器用パッキング等に使用した場合、内容物の長期保存性の点で不利である。また、塩化ビニルは構造上、塩素原子を大量に含んでいるので、それを素材とする医療用輸液バッグ等の成形品については、焼却処分の際の塩化水素等のガス発生による環境への悪影響が懸念されている。

【0003】 なお、柔軟性およびゴム弾性に優れ、かつ加硫工程が不要な高分子材料として、SEBS（ポリスチレン-ポリエチレン・ブチレン-ポリスチレンのトリブロック共重合体）、SEPS（ポリスチレン-ポリエチレン・プロピレン-ポリスチレンのトリブロック共重合体）等の熱可塑性エラストマーが提案されているが、そのガスバリア性も、用途に応じては不十分な場合がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、第1に、柔軟性およびゴム弾性に優れるのみならずガスバリア性にも優れた成形品を、加硫工程を要することなく製造するための素材として有用な高分子系物質を提供することにある。本発明の目的は、第2に、上記の各種の優れた性質を兼ね備えた成形品を提供することにある。また本発明の目的は、第3に、上記の各種の優れた性質が有効に発揮される、上記高分子系物質の用途を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、上記第1の目的は、特定のイソブチレン系ブロック共重合体とエチレンービニルアルコール系共重合体の両方を特定の状態で含有する重合体組成物を提供することによって達成され、上記第2および第3の目的は、該重合体組成物を利用することによって達成されることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明によれば、上記第1の目的は、(A) 主としてビニル芳香族モノマー単位からなる重合体ブロック(a1)と、主としてイソブチレン単位からなる重合体ブロック(a2)とを有するブロック共重合体、および(B) エチレンービニルアルコール系共重合体を含有し、かつ、(A) 成分が実質的にマトリックスの状態で存在し、(B) 成分が実質的に分散粒子の状態で存在することを特徴とする重合体組成物を提供することによって達成される。

【0007】 本発明によれば、上記第2の目的は、上記重合体組成物からなる成形品を提供することによって達成される。

【0008】 また、本発明によれば、上記第3の目的は、上記重合体組成物からなる飲食品用包装材、容器用パッキング、医療用輸液バッグまたはタイヤ用チューブを提供することによって達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明の重合体組成物は、上記(A)成分および(B)成分を含有する。該(A)成分とは、主としてビニル芳香族モノマー単位からなる重合体ブロック(a1)と、主としてイソブチレン単位からなる重合体ブロック(a2)とを有するブロック共重合体(以下、「a1/a2ブロック共重合体」と称する)である。

【0011】重合体ブロック(a1)の主たる構成単位であるビニル芳香族モノマー単位は、付加重合によりビニル芳香族モノマーから誘導される単位である。該ビニル芳香族モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-ブロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、2、4、6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、t-ブリトキシスチレン等のスチレン類；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類などのビニル基含有芳香族化合物；インデン、アセナフチレン等のビニレン基含有芳香族化合物などを挙げることができる。重合体ブロック(a1)を構成するビニル芳香族モノマー単位は1種のみでもよく、2種類以上であってもよい。ただし、中でも、重合体ブロック(a1)がスチレンから誘導される単位よりなっているのが特に好みしい。また、重合体ブロック(a1)は数平均分子量が2500~400000であることが好みしく、5000~200000であることがより好みしい。重合体ブロック(a1)の数平均分子量が2500以上、とりわけ5000以上の場合には、a1/a2ブロック共重合体の機械的特性が良好となり、(B)成分との組成物においてもやはり機械的特性が良好となる。一方、重合体ブロック(a1)の数平均分子量が400000以下、とりわけ200000以下であると、a1/a2ブロック共重合体の溶融粘度が高くなりすぎず、(B)成分との混合が容易となり、得られた重合体組成物の成形性や加工性も良好となる。

【0012】a1/a2ブロック共重合体における重合体ブロック(a2)の主たる構成単位であるイソブチレン単位は、付加重合によりイソブチレンから誘導される単位(-C(CH₃)₂-CH₂-)である。重合体ブロック(a2)の数平均分子量は10000~400000であることが好みしい。重合体ブロック(a2)の数平均分子量が10000以上の場合には、a1/a2ブロック共重合体のガスバリア性が特に良好となり、(B)成分との組成物においてもやはりガスバリア性が特に良好となる。一方、重合体ブロック(a2)の数平均分子量が400000以下であると、a1/a2ブロック共重合体の流動性が良好であり、(B)成分との重合体組

成物の成形性や加工性が良好である。

【0013】少なくとも1個の重合体ブロック(a1)と少なくとも1個の重合体ブロック(a2)とを有するa1/a2ブロック共重合体は、その数平均分子量が20000~500000であることが好みしく、30000~400000であることがより好みしい。a1/a2ブロック共重合体の数平均分子量が20000以上、とりわけ30000以上の場合には、a1/a2ブロック共重合体、ひいては(B)成分との重合体組成物の強度、伸度などの機械的特性が良好となる。一方、a1/a2ブロック共重合体の数平均分子量が50000以下、とりわけ40000以下であると、a1/a2ブロック共重合体の流動性が良好であり、(B)成分との重合体組成物の成形性や加工性が良好となる。a1/a2ブロック共重合体における重合体ブロック(a1)と重合体ブロック(a2)の割合は、a1/a2ブロック共重合体、重合体ブロック(a1)および重合体ブロック(a2)の数平均分子量などに依存するが、一般に、a1/a2ブロック共重合体の重量に基づいて、重合体ブロック(a1)の割合が5~80重量%であり、かつ重合体ブロック(a2)の割合が95~20重量%であるのが好みしく、重合体ブロック(a1)の割合が10~75重量%であり、かつ重合体ブロック(a2)の割合が90~25重量%であるのがより好みしい。重合体ブロック(a1)の割合が5重量%以上、とりわけ10重量%以上の場合には、a1/a2ブロック共重合体、ひいては(B)成分との重合体組成物の強度などの機械的特性が良好となり、一方、重合体ブロック(a1)の割合が80重量%以下、とりわけ75重量%以下であると、溶融粘度が高くなりすぎず、(B)成分との重合体組成物の成形性や加工性が良好となる。なお、上記の重合体ブロック(a1)の重量%は、a1/a2ブロック共重合体が重合体ブロック(a1)を複数個有する場合には、各重合体ブロック(a1)の重量%の和である。同様に、上記の重合体ブロック(a2)の重量%は、a1/a2ブロック共重合体が重合体ブロック(a2)を複数個有する場合には、各重合体ブロック(a2)の重量%の和である。

【0014】a1/a2ブロック共重合体は、分子中に、少なくとも1個の重合体ブロック(a1)と少なくとも1個の重合体ブロック(a2)を有していればよく、その構造は特に限定されない。例えば、a1/a2ブロック共重合体は、直鎖状、2以上に枝分かれした分岐鎖状または星型のいずれの分子鎖形態を有していてもよい。なお、a1/a2ブロック共重合体の典型例として下記の式(I)または式(II)で表される構造の分子鎖を有するものを挙げることができる。

【0015】

【化1】





【0016】(上記式(I)および式(II)中、Qはn価の炭化水素基を表し、a₁は重合体ブロック(a₁)を表し、a₂は重合体ブロック(a₂)を表し、R¹およびR²はそれぞれ炭素数1～20のアルキル基またはアラルキル基を表し、kは0または1を表し、mおよびnはそれぞれ1以上の整数を表す。ただし、mは1であるのが好ましい。)

【0017】さらに、a₁/a₂ブロック共重合体には、本発明の重合体組成物の性能を損なわない範囲で、任意の方法により官能基が導入されていてもよい。導入され得る官能基の例としては、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、エポキシ基、エーテル基(例:アルコキシル基)、カルボキシル基、エステル基(例:アルコキシカルボニル基、アシロキシル基)、アミド基(例:カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アシルアミノ基)、ジカルボン酸無水物の構造を有する基(例:無水マレイン酸残基)等が挙げられる。

【0018】a₁/a₂ブロック共重合体の製造方法は、特に限定されないが、例えば、通常の方法に従い、重合開始剤系を用いて、不活性溶媒中で、主としてビニル芳香族モノマーからなるモノマーの重合操作と主としてイソブチレンからなるモノマーの重合操作とを任意の順序で段階的に行い、さらに所望に応じて、官能基を有する化合物等を用いて変性することによって製造することができる。その場合の重合開始剤系の例としては、ルイス酸とルイス酸によってカチオン重合活性種を生成し得る有機化合物との混合系が挙げられる。ルイス酸としては、四塩化チタン、四塩化スズ、三塩化ホウ素、塩化アルミニウムなどが使用できる。また、ルイス酸によってカチオン重合活性種を生成し得る有機化合物としては、例えば、ビス(1-メトキシ-1-メチルエチル)ベンゼン、ビス(1-アセトキシ-1-メチルエチル)ベンゼン、ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンなどが使用可能である。さらに、上記のルイス酸および有機化合物と共に、必要に応じて、例えば、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、酢酸エチルなどのエステル類、ピリジン類、アミン類などを重合活性種の安定化剤として使用してもよい。また、重合用の不活性溶媒としてはヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、塩化メチル、塩化メチレンなどの有機溶媒を使用することができる。直鎖状のa₁/a₂ブロック共重合体は、例えば、(1)重合開始剤系として、ルイス酸およびカチオン重合活性種を生成し得る官能基を分子中に1個有する有機化合物を使用して、主としてイソブチレンからなるモノマーを反応系内に添加して重合させて重合体ブロック(a₂)を形成した後、主としてビニル芳香族モノマーからなるモノマーを重合させて重合体ブロック(a₁)を形成させる方法；(2)重合開始剤系として、ルイス酸およびカチオン重合活性種を生

成し得る官能基を分子中に2個有する有機化合物を使用して、まず、主としてイソブチレンからなるモノマーを重合させて重合体ブロック(a₂)を形成した後、反応系に、主としてビニル芳香族モノマーからなるモノマーを添加して重合を行って重合体ブロック(a₁)を形成させる方法などにより製造することができる。また、星型のa₁/a₂ブロック共重合体は、例えば、ルイス酸およびカチオン重合活性種を生成し得る官能基を分子中に3個以上有する有機化合物を重合開始剤系として使用して、まず、主としてイソブチレンからなるモノマーを重合させて重合体ブロック(a₂)を形成し、次いで、主としてビニル芳香族モノマーからなるモノマーを添加して重合を行い重合体ブロック(a₁)を形成させる方法などにより製造することができる。

【0019】本発明における(B)成分であるエチレン-ビニルアルコール系共重合体(以下、「EVOH」と称する)は、主としてエチレン単位(-CH₂CH₂-)とビニルアルコール単位(-CH₂-CH(OH)-)とからなる共重合体である。本発明において使用されるEVOHとしては、特に限定されることなく、例えば、成形用途で使用されるような公知のものを挙げることができる。ただし、EVOHのエチレン単位の含量は、ガスバリア性の高さと成形加工性の良好さの点から、10～99モル%であることが好ましく、20～75モル%であることがより好ましく、25～60モル%であることがさらに好ましく、25～50モル%であることが特に好ましい。EVOHは、後述するように、代表的にはエチレン-脂肪酸ビニルエステル系共重合体ケン化物であるが、エチレン-脂肪酸ビニルエステル系共重合体ケン化物の場合、脂肪酸ビニルエステル単位のケン化度は、得られるEVOHのガスバリア性と熱安定性の高さの点から、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましく、98モル%以上であることがさらに好ましい。また、EVOHのメルトフロー率(温度210°C、荷重2.16kgの条件下に、ASTM D1238に記載の方法で測定)は、成形加工性の良好さの点から、0.1～100g/10分であることが好ましく、0.5～50g/10分であることがより好ましく、1～20g/10分であることがさらに好ましい。

【0020】EVOHには、エチレン単位およびビニルアルコール単位に加えて、少量(好ましくは、全構成単位に対して10モル%以下)であれば、他の構成単位を有していてもよい。他の構成単位としては、プロピレン、イソブチレン、4-メチルベンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン等のα-オレフィン；酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、バーサチック酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル等のカルボン酸ビニルエステル；イタコン酸、メタクリル酸、アク

リル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸またはその誘導体（例：塩、エステル、ニトリル、アミド、無水物など）；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；N-メチルピロリドン等から誘導される単位などを挙げることができる。またEVOHは、アルキルチオ基などの官能基を末端に有していてもよい。

【0021】EVOHの製造方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、公知の方法に従って、エチレン-脂肪酸ビニルエステル系共重合体を製造し、次いで、これをケン化することによってEVOHを製造することができる。エチレン-脂肪酸ビニルエステル系共重合体は、例えば、主としてエチレンと脂肪酸ビニルエステルとからなるモノマーを、メタノール、t-ブチルアルコール、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒中、加圧下に、過酸化ベンゾイル、アソビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を用いて重合させることによって得られる。該脂肪酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、バーサチック酸ビニルエステル、ビバリン酸ビニルエステルなどを使用することができるが、これらの中でも酢酸ビニルエステルが好ましい。エチレン-脂肪酸ビニルエステル系共重合体のケン化では、酸触媒またはアルカリ触媒を使用することができる。

【0022】本発明の重合体組成物においては、(A)成分として2種以上のa1/a2ブロック共重合体を使用してもよく、また、(B)成分として2種以上のEVOHを使用してもよい。

【0023】本発明の重合体組成物では、実質的に、(A)成分がマトリックス相を構成し、(B)成分が分散粒子相を構成する。該重合体組成物は、(A)成分から構成されるマトリックス相を有することによって、

(A)成分が本質的に有する優れた柔軟性とゴム弾性が効果的に発揮される。そして、該重合体組成物は、良好なガスバリア性を有する(A)成分のマトリックス相中に、さらに高度のガスバリア性を有する(B)成分を分散粒子相として含有することによって、ガスバリア性が(A)成分単独の場合に比べて格段に向上的する。

【0024】本発明の重合体組成物において、実質的に(A)成分がマトリックス相を構成し(B)成分が分散粒子相を構成していることは、例えば、次のようにして走査型電子顕微鏡で観察することによって確認することができる。試料の形状等については必ずしも限定されるものではないが、例えば、加熱下での圧縮成形により重合体組成物から厚さ1mmのシート状物を成形し、常圧下で液体窒素中に浸漬させることによって十分冷却した後、試料を取り出してすばやく破断し、破断した試料を十分な量のイソプロピルアルコールと水との混合溶媒（イソプロピルアルコール/水の容積比：35/65）中、70°Cの温度で24時間浸漬することによって物理

的な損傷を与えないように破断面をエッティング((B)成分を溶解除去)し、乾燥し、次いでイオンスパッタリングを行う。このように処理された破断面をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察して、隣接し合った空孔(窪み)同士が実質的に繋がっていない(すなわち、実質的に独立している)様子を窺うことによって、実質的に

(A)成分がマトリックス相を構成し(B)成分が分散粒子相を構成していることを確認することができる。なお、本発明の重合体組成物において、(B)成分から構成される分散粒子の粒子径は特に限定されるものではないが、重合体組成物を溶融したのち圧縮成形して作製した厚さ1mmのシートを試料として用いて、それを上記と同様な冷却、破断、エッティング、乾燥およびイオンスパッタリングに付したのち、走査型電子顕微鏡観察に基づいて、エッティングで形成された空孔約100個について長径を測定した場合に求められた長径の平均値(Ls = (Σn · L) / (Σn)) (ただし、nは長径Lの空孔の個数を表す)において、0.01~100μmの範囲内であることが一般に好ましい。本発明の重合体組成物が成形品中、薄い層状の形態をとる場合には、

(B)成分から構成される分散粒子における該層の厚さ方向における長さの最大値は、実質的に、該層の厚さより小さくなるように設定すべきであり、該層の厚さの1/2またはそれ以下であるのが好ましく、1/10またはそれ以下であるのがより好ましい。

【0025】本発明の重合体組成物における(A)成分と(B)成分との量的割合は、実質的に(A)成分および(B)成分がそれぞれマトリックス相および分散粒子相を構成する限りにおいて特に限定されるものではないが、柔軟性およびゴム弾性とガスバリア性とが総合的に特に優れる点から、一般に、(A)成分/(B)成分の重量比において95/5~50/50の範囲内であることが好ましい。

【0026】本発明の重合体組成物は、上記した(A)成分および(B)成分の他に、必要に応じて、本発明の効果を実質的に損なわない範囲(一般に、好ましくは重合体組成物全体の45重量%以下の範囲、より好ましくは30重量%以下の範囲)で、他の重合体や添加剤を含有していてもよい。配合し得る他の重合体の例としては、EPR(エチレン-プロピレン系ゴム)、EPDM(エチレン-プロピレンジエン系ゴム)、NR、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、IIR等のゴム；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ポリアミド、ポリエステル等の樹脂などが挙げられる。また、添加剤の例としては、成形加工時の流動性向上させるための鉱物油または軟化剤；無機粉末充填剤；ガラス繊維、金属繊維などの繊維状充填剤；熱安定剤；酸化防止剤；光安定剤；粘着付与剤；帯電防止剤；発泡剤などを添加してもよい。これらの他の重合体または添加剤は、(A)成分からなるマトリックス相中、

(B) 成分からなる分散相中およびこれら以外の相中のいずれの相中に含まれていてもよい。例えば、リン酸、ピロリン酸、亜リン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、クエン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、酢酸等の酸または多塩基酸の部分塩がEVOHの分散粒子相中に含有されている場合には、重合体組成物製造のための溶融混練時または重合体組成物の溶融成形時におけるEVOHのゲル化が抑制され、色調の悪化を防止できることがある。

【0027】本発明の重合体組成物の調製方法は特に制限されないが、所定量の(A)成分と(B)成分とを、所望により他の重合体または添加剤とともに、溶融条件下に十分に混合または混練することによって調製するのが好ましい。この際、(A)成分および(B)成分がそれぞれ実質的にマトリックス相および分散粒子相を形成できるように、事前に、各成分の溶融粘性を実験的に適宜選択しておくのが望ましい。該溶融条件下における混合または混練は、例えば、混練機、押出機、ミキシングロール、パンバリーミキサーなどの既知の混合装置または混練装置を使用して行うことができる。混合または混練の時の温度は、使用する(B)成分の融点などに応じて適宜調節するのがよいが、通常、110～300°Cの温度範囲内の温度を採用すればよい。

【0028】本発明の重合体組成物は、ペレット、粉末などの任意の形態において、成形材料として使用することができる。本発明の重合体組成物は、熱可塑性を有するので、一般的の熱可塑性重合体に対して用いられている通常の成形加工方法や成形加工装置を用いて成形加工することができる。成形加工法としては、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形などの任意の方法を採用することができる。このような方法で製造される本発明の重合体組成物からなる成形品には、パイプ、シート、フィルム、円板、リング、袋状物、びん状物、紐状物、繊維状物などの多種多様の形状のものが含まれ、また、他の物質との積層体または複合体の形態のものも含まれる。

【0029】本発明の重合体組成物からなる成形品は、優れた柔軟性およびゴム弹性と優れたガスバリア性とを兼備しているので、これらの性質が要求される日用品、包装材、機械部品などとして使用することができる。本

発明の重合体組成物の特長が特に効果的に發揮される用途の例としては、該重合体組成物からなる飲食品用包装材、容器用パッキング、医療用輸液バッグ、タイヤ用チューブ等を挙げることができる。なお、これらの用途において、本発明の重合体組成物は他の物質との積層体または複合体の形態であってもよい。

【0030】

【実施例】以下に実施例などにより本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらにより限定されない。

【0031】なお、以下の合成例において、ブロック共重合体の数平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により求め、ブロック共重合体中の各ブロックの数平均分子量は該ブロック共重合体の合成中間体であるポリイソブチレンのGPCに基づいて求め、ブロック共重合体中のスチレン単位の含有量は¹H-NMRにより求めた。

【0032】<合成例1>窒素で置換した攪拌機付きの反応器中に、塩化メチレン1060重量部とメチルシクロヘキサン920重量部とからなる混合溶媒、および四塩化チタン2.7重量部と1,4-ビス(1-メトキシ-1-メチルエチル)ベンゼン0.91重量部とからなる重合開始剤系を仕込み、-65°Cの冷却下に、イソブチレン150重量部を仕込んで4時間重合させた。-65°Cの冷却下で、これにジメチルアセトアミド0.08重量部およびスチレン38重量部を添加し、更に4時間重合させた。得られた反応混合物をメタノールに再沈して、スチレン-イソブチレン-スチレントリブロック共重合体(i)を製造した。得られたトリブロック共重合体(i)の数平均分子量、各ブロックの数平均分子量およびスチレン含有量を、下記の表1に示す。

【0033】<合成例2、3>スチレン、イソブチレンおよび1,4-ビス(1-メトキシ-1-メチルエチル)ベンゼンの仕込み割合を変更した以外は合成例1と同様の方法を用いて、スチレン-イソブチレン-スチレントリブロック共重合体(ii)および(iii)を、それぞれ製造した。これらのトリブロック共重合体の数平均分子量、各ブロックの数平均分子量およびスチレン含有量を、下記の表1に示す。

【0034】

【表1】

| 合成例 | トリブロック 共重合体 | 共重合体の 数平均分子量 | ポリスチレン ブロックの 数平均分子量 | ポリイソブチレ ンブロックの 数平均分子量 | スチレン 含有量 (重量%) |
|-----|----------------|-----------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1 | (i) | 25,000 | 2,500 | 20,000 | 20 |
| 2 | (ii) | 37,000 | 5,500 | 26,000 | 30 |
| 3 | (iii) | 65,000 | 8,000 | 49,000 | 25 |

【0035】<実施例1～5>トリブロック共重合体(i)、(ii)もしくは(iii)およびEVOH(株式

会社クラレ製「エバールEP-H101」または同「エバールEP-E105」)を、下記の表2に示した割合

で混合し、小型二軸押出機により200°Cで溶融混練した後、押し出し切断して、重合体組成物のペレットを製造した。そのペレットを圧縮成形機により加熱下に圧縮成形して厚さ1mmのシート状試験片を作製し、これを用いて、JIS K 6301に準拠して硬度（JISA）を測定した。さらに、同様の方法で作製した厚さ1mmのシート状試験片に、引張り伸び測定用の標線（標線間距離：L₀）をつけ、JIS K 6301に基づく引張試験による切断時の伸び長さの2分の1の長さ（L_{0.5} = (1/2) (L₁ (切断時の標線間距離) - L₀)）の伸びとなるまで（すなわち、標線間距離がL₀+L_{0.5}となるまで）室温下で約15秒間を要して引張り、同温度で10分間保持したのち外力を除いて収縮させ、同温度で10分間放置して標線間距離（E）を測定し、これらの測定値に基づいて永久伸び（PS %） = [(E-L₀) / L_{0.5}] × 100 を求めた。また、ペレットを圧縮成形機により加熱下に圧縮成形して厚さ100μmのシート状試験片を作製し、これを用いて酸素透過係数の測定を行った。酸素透過係数の測定では、ガス透過率測定装置（柳本製作所製「GTR-10」）を用い、酸素圧3.5kg/cm²、温度35°C、湿度0%RHの条件を採用した。さらに、上記のペレットを圧縮成形機により加熱下に圧縮成形し、厚さ1mmのシートを作製し、液体窒素で冷却した後、破断させ、その破断面をイソプロピルアルコール／水（容積比：35/65）の混

合溶媒により、70°Cで24時間エッティングし、乾燥し、イオンスパッタリングした後、SEM（走査型電子顕微鏡）で観察することにより、トリプロック共重合体のマトリックス中にEVOHが粒子状で分散していたことを確認し、さらに、エッティングで形成された空孔約1000個について長径を測定し、長径の平均値（L_s = (Σn · L) / (Σn) （ただし、nは長径Lの空孔の個数を表す））を求めた。得られた測定結果を表2に示す。

【0036】<比較例1～6>重合体組成物のシートの代わりに、トリプロック共重合体(i)の単独、EVOH（株式会社クラレ製「エバールEP-E105」）の単独、ポリエチレンテレフタレート（PET）（株式会社クラレ製「クラベット1030」）の単独、ポリアミド（宇部興産株式会社製「UBEナイロン1013B」）の単独、加硫されたNRの単独（リブドスマーカードシートRSS No.1）、およびイソブレンースチレン系ブロック共重合体（SEPS）（株式会社クラレ製「セプトン2002」）とEVOHとの重合体組成物のそれぞれのシートを用いた以外は、実施例1と同様にして、硬度、永久伸びおよび酸素透過係数の測定を行った。得られた測定結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

| | 組成物の成分（重量%） | | | | | | | | 測定値 | | | | |
|------|-------------|------|-------|---------|---------|------|-------|----------|------|-------|-------|-----------------------------------|------------------------|
| | プロック共重合体 | | | EVOH | | PET | ポリアミド | NR | SEPS | 硬度 | 永久伸び | 酸素透過係数 | 空孔長径の平均値L _s |
| | (i) | (ii) | (iii) | EP-H101 | EP-E105 | 1030 | 1019B | RSS No.1 | 2002 | JIS A | (%) | (cc·20μm/m ² ·day·atm) | (μm) |
| 実施例1 | 60 | 0 | 0 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 62 | 16.5 | 1200 | 6 |
| 実施例2 | 55 | 0 | 0 | 45 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 68 | 18.8 | 1100 | 5 |
| 実施例3 | 0 | 0 | 80 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 55 | 13.6 | 1800 | 2 |
| 実施例4 | 55 | 0 | 0 | 0 | 45 | 0 | 0 | 0 | 0 | 79 | 18.5 | 1200 | 6 |
| 実施例5 | 0 | 60 | 0 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 70 | 15.2 | 1400 | 4 |
| 比較例1 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 38 | 10.1 | 5800 | — |
| 比較例2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 85(N) | 3 | — |
| 比較例3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 0 | 100 | 88(N) | 45 | — |
| 比較例4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 | 100 | 84(N) | 80 | — |
| 比較例5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 65 | 1.0 | 75000 | — |
| 比較例6 | 0 | 0 | 0 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 60 | 75 | 20.2 | 6200 | — |

【0038】上記表2中の「永久伸び」の欄における「(N)」は、引張り時にネッキングが生じ、外力を除いた後もほとんど収縮しないくびれ部が残ったことを表す。

【0039】上記の表2から、実施例1～5の本発明の

重合体組成物は、JIS A硬度において55～80を示したように柔軟性に優れ、永久伸びにおいて約10～20%の低い数値を示したようにゴム弾性に極めて優れ、しかも、酸素透過係数において2000cc·20μm/m²·day·atm以下の値を示したようにガスバリア性も良好

であることが判る。これに対して、比較例1のイソブチレンースチレン系ブロック共重合体単独、比較例5のNR単独および比較例6のイソプレーンースチレン系ブロック共重合体とEV OHとの重合体組成物の場合では、いずれも、酸素透過係数において $500\text{O}_{\text{cc}\cdot20\mu\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}}$ 以上の値を示したように、実施例1~5の重合体組成物と比べてガスバリア性が低いことが判る。また、比較例2のEV OHの単独、比較例3のPETの単独および比較例4のポリアミドの単独の場合には、いずれも、JIS A硬度において100を示したように柔軟性が不足しており、また、永久伸び測定において数値が80%以上と高く、しかも収縮しないくびれ部が生じたようにゴム弾性が不十分であることが判る。

【0040】<実施例6>実施例2で得られたものと同じ重合体組成物を用いてペレットを製造し、このペレットを窒素気流下に230°Cで、Tダイを装着した2軸押出機に供給し、スクリュー回転速度200 rpmで押出成形して、厚さ200 μmのシートを製造した。このシートを所定寸法の長方形に切断し、向かい合う2辺をヒートシーラーで熱圧着して筒状とし、さらに、この筒状シートの一端をヒートシーラーで熱圧着することにより、袋状物(食品包装材)を製造した。この袋状物に市販の味噌を充填し、袋の口をヒートシーラーで熱圧着し、密封した。その包装された味噌を室温で1箇月保存した後、袋の口を開けて内容物の色調および香りを確認したが、これらに変化は認められなかった。

【0041】<実施例7>実施例2で得られたものと同じ重合体組成物を用いてペレットを製造し、このペレットを窒素気流下に230°Cで、Tダイを装着した2軸押出機に供給し、スクリュー回転速度200 rpmで押出成形して、厚さ300 μmのシートを製造した。このシートを円板状に切断し、それをパッキング(容器用パッキング)として用いて、オレンジジュースの充填されたガラス製瓶に常法に従って、金属製王冠を被せて密封した。その密封されたオレンジジュースを室温で1箇月保存した後、王冠を開けて内容物の色調および香りを確認したが、これらに変化は認められなかった。

【0042】<実施例8>実施例6と同様にして、実施

例2で得られたものと同じ重合体組成物からなる袋状物を製造した。この袋状物に点滴用薬液を充填し、袋の口をヒートシーラーで熱圧着し、密封した。この密封された点滴用薬液を10°Cで3箇月保存したが、内容物のガスクロマトグラフィー分析結果、色調、匂い等に変化は認められなかった。以上のことから、上記の重合体組成物が医療用輸液バッグの素材として有用であることが判る。

【0043】<実施例9>実施例5で得られたものと同じ重合体組成物を用いてペレットを製造し、このペレットを窒素気流下に230°Cで設定した2軸押出機に供給し、スクリュー回転速度200 rpmで環状ダイからチューブ状に押出成形して、厚さ450 μmのチューブを製造した。このチューブを所定長さに切断し、両端をヒートシーラーで熱圧着加工し、タイヤ用チューブを製造した。このチューブに、空気を入れて室温で放置したところ、6箇月後においても空気圧がほぼ維持されていた。

【0044】<実施例10>実施例5で得られたものと同じ重合体組成物を用いてペレットを製造し、このペレットを窒素気流下に230°Cで、Tダイを装着した2軸押出機に供給し、スクリュー回転速度200 rpmで押出成形して、厚さ1 mmのシートを製造した。このシートについて、動的粘弹性測定装置(レオロジ社製「レオスペクトラーDVE-V4」)を用い、歪率1%、11 Hzにおける $\tan\delta$ およびE'の値の温度依存性(測定温度:-3°Cおよび20°C)を評価した。また、耐熱性はシートからJIS3号ダンベルを打ち抜き、120°Cの送風乾燥機中に24時間放置後の引張強さ(JIS K6301に準拠)の保持率で評価した。それらの結果を下記の表3に示す。

【0045】<比較例7>ブチルゴムから作製したシートを用いた以外は実施例10と同様にして、 $\tan\delta$ およびE'の値の温度依存性ならびに耐熱性の評価を行った。それらの結果を下記の表3に示す。

【0046】

【表3】

| | $\tan\delta$ | | $E' \times 10^{-6}$ | | 耐熱性【引張強さ 保持率(%)】 |
|-------|--------------|-------|---------------------|------|---------------------|
| | -3°C | 20°C | -3°C | 20°C | |
| 実施例10 | 0.035 | 0.027 | 6.62 | 6.31 | 93 |
| 比較例7 | 0.299 | 0.156 | 17.2 | 13.1 | 60 |

【0047】実施例9から本発明の重合体組成物からなるタイヤ用チューブは空気圧の長期保持性に優れることが判る。さらに、表3から、実施例10の本発明の重合体組成物からなるシートは、自転車タイヤ用チューブとして広く使用されているブチルゴムを使用した比較例7

のシートと比べて、低温および常温における転がり抵抗ならびに耐熱性においても優れていることが判る(なお、転がり抵抗は一般に動的粘弹性の測定において、 $\tan\delta$ 値およびE'値の低い方が優れているといわれている)。これらのことから、本発明の重合体組成物は自

転車タイヤ用チューブとして有用であることが判る。

【0048】

【発明の効果】本発明の重合体組成物は、柔軟性およびゴム弾性に優れるのみならず、ガスバリア性にも優れ、

さらに熱可塑性を有している。したがって、該重合体組成物から、優れた柔軟性およびゴム弾性と高いガスバリア性とを兼備した各種の成形品を、加硫工程を要することなく製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6
// C 08 J 5/00

識別記号
C E R

F I
C 08 J 5/00
C E R